

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ,  
Л. Л. ЩУКОВСКАЯ и Ю. П. ЕГОРОВ

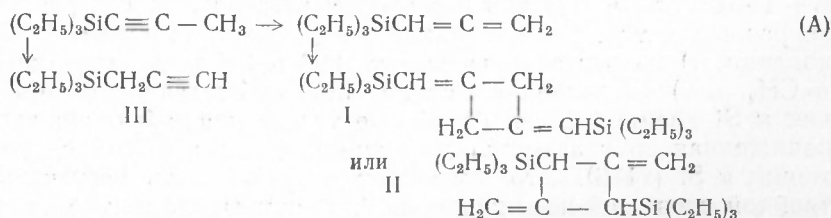
### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОДНО- И ДВУЗАМЕЩЕННЫХ КРЕМНЕАЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Недавно нами <sup>(1)</sup> впервые были синтезированы двузамещенные триалкилсилильными радикалами ацетиленовые кремнеуглеводороды (симметричные ацетиленовые дисиланы). Немного позднее Фриш и Юнг <sup>(2)</sup> также сообщили о синтезе некоторых ацетиленовых производных кремния.

В настоящем исследовании нами был проведен синтез представителей двузамещенных ацетиленовых углеводородов с одним алкильным и другим триалкилсилильным радикалом. Интересно отметить, что реакции получения этих кремнеуглеводородов, а именно: 1) триэтилсилилметилацетилена, 2) триметилсилилфенилацетилена, 3) триэтилсилилфенилацетилена и 4) триметилсилилметилацетилена, протекали с высокими выходами (79—89%), в то время как синтез аналогично построенных углеводородов конденсацией под действием магния третичных галоидалкилов с галоидалкинами с тройной связью в  $\alpha$ -положении к галоиду не проходил вовсе <sup>(3)</sup>.

Гидрирование триэтилсилилметилацетилена над Pd-чернью привело к образованию предельного кремнеуглеводорода — триэтилпропилсилана; американские исследователи указывают, что в 1-пентинилтриметилсилане тройная связь в подобных условиях гидрировалась лишь до двойной.

Была сделана попытка перейти от двузамещенного ацетиленового кремнеуглеводорода триэтилсилилметилацетилена к однозамещенному по реакции Фаворского, т. е. нагреванием с натрием. При этом мы получили, повидимому, через изомерный алленовый кремнеуглеводород, как однозамещенный кремнеацетиленовый углеводород, так и циклодимер. Последний мог получиться как в виде формы I, так и II. Спектральный анализ (см. ниже) свидетельствует о присутствии формы I и кремнеацетиленового углеводорода III.



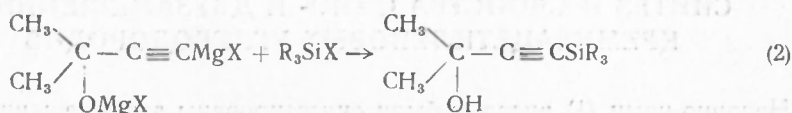
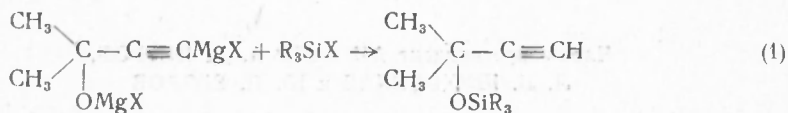
Как известно из исследований <sup>(4, 5)</sup>, изомеризация углеводородного аналога триэтилсилилметилацетилена — третичнобутилметилацетилена приводит лишь к алленовому углеводороду и соответственному циклодимеру.

Однозамещенный кремнеацетиленовый углеводород нам удалось получить также по схеме



под давлением ацетилена и в присутствии сулемы при нагревании реакционной смеси в автоклаве.

Взаимодействие гриньярова реагента с простейшим ацетиленовым спиртом (диметилацетиленилкарбинолом), а затем с  $R_3SiX$ , которое могло протекать по схеме (В) и по уравнению (1) и по уравнению (2):



прошло, как оказалось, только по уравнению (1).

С целью подтверждения строения описанных выше продуктов реакций (А), (Б) и (В) были использованы спектры комбинационного рассеяния света. Были получены полные спектры следующих трех соединений (интенсивности даются в 10-балльной шкале).

I.  $(CH_3)_3SiC \equiv C - C_6H_5$ .  $\Delta\nu$   $cm^{-1}$ : 200 (4), 218 (3), 226 (3), 300 (1), 342 (2), 394 (4), 536 (5), 560 (1), 588 (6), 623 (4), 646 (5), 674 (1), 699 (3), 748 (5), 802 (3), 941 (3), 998 (2), 1023 (4), 1117 (2), 1154 (4), 1178 (7), 1248 (10), 1416 (2), 1250 (1), 1443 (2), 1489 (4), 1596 (10), 2160 (20 ш), 2901 (8), 2960 (6), 3060 (10).

II.  $(C_2H_5)_3SiC \equiv C - C_6H_5$ .  $\Delta\nu$   $cm^{-1}$ : 297 (2), 408 (2), 423 (3), 459 (1), 537 (5), 568 (ш), 623 (5), 754 (3), 828 (5), 857 (1), 970 (3), 998 (20), 1008 (2), 1023 (2 ш), 1117 (4), 1154 (5), 1175 (7), 1217 (10), 1234 (3), 1460 (4), 1415 (2), 1489 (4), 1596 (15), 2159 (20), 2882 (5 ш), 2910 (3 ш), 2960 (4), 3060 (15).

III.  $(C_2H_5)_3SiC \equiv C - CH_3$ :  $\Delta\nu$   $cm^{-1}$ : 310 (3 ш), 358 (4 ш), 402 (4 ш), 498 (1), 546 (1), 606 (5 ш), 676 (1), 712 (2), 740 (3), 974 (4), 1008 (3), 1025 (3), 1236 (4), 1380 (5), 1418 (4), 1465 (5), 2186 (10), 2822 (2 ш), 2857 (1), 2885 (8), 2891 (4), 2920 (8), 2962 (5).

В этих спектрах обращает на себя внимание положение частоты связи  $C \equiv C$ , которая имеет величину  $2186$   $cm^{-1}$  в III и понижена вследствие сопряжения с бензольным кольцом до  $2160$   $cm^{-1}$  в I и II. Обычные частоты бензольного кольца: 623, 998, 1117, 1178, 1596,  $3060$   $cm^{-1}$  сохраняют свое значение, но, в отличие от монозамещенных бензола, не содержащих Si, как это отмечалось и ранее (6), в области  $C - H$ -колебаний имеется лишь одна частота  $3060$   $cm^{-1}$ , а частота 1596 не расщепляется. То, что циклодимер имеет строение I, было установлено: 1) по отсутствию частот 2999 и 3076, относящихся к группе  $=CH_2$ , и 2) по наличию частоты 1596, наблюдающейся при  $\alpha$ -положении к Si двойной связи (6). Кроме того, была наблюдаена частота 2157, пониженная по сравнению со значением для тройной связи в  $\sigma$ -положении к Si (2186). Это позволяет предположить частичный переход тройной связи в  $\beta$ -положение к Si. Спектры продуктов реакций (Б) и (В) имеют сходные положения частот тройной связи  $2170$   $cm^{-1}$ , а также обладают интенсивной частотой  $785$   $cm^{-1}$ , которую можно отнести к деформационному колебанию группы  $\equiv CH$ , что говорит в пользу получения однозамещенного кремнеацетиленового углеводорода в реакции (Б) и эфирной структуры в реакции (В).

$(C_2H_5)_3SiC \equiv C \equiv CH_3$ . В этилмагнийбромид, полученный из 9,0 г магния и 42,0 г бромистого этила в 300 мл эфира, пропускалось 13,5 л метилацетилену при охлаждении льдом. После перемешивания в течение 4—5 час. в реакционную смесь при комнатной температуре было добавлено 44,0 г триэтилбромсилана. Смесь перемешивалась 5 час., затем кипятилась в эфире 4 часа, эфир отгонялся и остаток нагревался 3 часа на водяной бане. По охлаждении эфир возвращался в колбу и остаток разлагался водой. Двукратной фракционировкой выделена фракция с т. кип. 169,5—170,5° в количестве 27,5 г;  $n_D^{20}$  1,4485;  $d_4^{20}$  0,8029;  $MR_D$  найдено 51,49; вычислено 51,82; выход 79%.

Найдено %: C 70,91; H 11,83; Si 17,0  
 $C_9H_{13}Si$ . Вычислено %: C 70,13; H 11,68; Si 18,1

Гидрирование над Pd-чернью. В утку было помещено 0,1 г Pd-черни и 30 мл этилового спирта и при постоянном встряхивании пропускался электролитический водород. Затем в утку было добавлено 3,95 г триэтилсилметилацетилену и начато гидрирование. За 2 часа 15 мин. поглотилось 1248,6 мл водорода (теория при 759,7 мм и 23° 1245,2 мл). Было выделено 2,8 г триэтилпропилсилана с т. кип. 170°,  $n_D^{20}$  1,4308,  $d_4^{20}$  0,7725 (литературные данные (?) для  $(C_2H_5)_3SiC_3H_7$ : т. кип. 172°,  $n_D^{20}$  1,4308,  $d_4^{20}$  0,7724).

Изомеризация  $(C_2H_5)_3SiC \equiv C - CH_3$  нагреванием с Na. В ампулу было запаено 8,0 г кремнеуглеводорода и 1,6 г металлического натрия. Ампула нагревалась в трубчатой печи при температуре 170—220° в течение 16—18 час. при периодическом встряхивании. После отделения небольшого количества твердого осадка двукратной разгонкой выделены: фракция с т. кип. 65°/18 мм,  $n_D^{19}$  1,4456, представлявшая собою смесь исходного углеводорода, и 2 г более высококипящей фракции с т. кип. 152—158°/18 мм,  $n_D^{20}$  1,4718,  $d_4^{20}$  0,8443.

Найдено %: C 69,65; H 11,75  
 $C_{18}H_{36}Si$ . Вычислено %: C 70,13; H 11,68

В условиях, аналогичных с описанными выше для синтеза  $(C_2H_5)_3SiC \equiv C - CH_3$ , были получены:  $(CH_3)_3SiC \equiv C - CH_3$ ,  $(CH_3)_3SiC \equiv C - C_6H_5$  и  $(C_2H_5)_3SiC \equiv C - C_6H_5$ .

$(CH_3)_3SiC \equiv C - CH_3$ . Т. кип. 99—100°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4091,  $d_4^{20}$  0,7581, выход 44%.

Найдено %: Si 24,4  
 $C_6H_{12}Si$ . Вычислено %: Si 25,0

$(CH_3)_3SiC \equiv C - C_6H_5$ . Т. кип. 87,5°/9 мм,  $n_D^{20}$  1,5284,  $d_4^{20}$  0,8961, выход 89%.

Найдено %: C 76,18; H 8,32; Si 15,18  
 $C_{11}H_{14}Si$ . Вычислено %: C 75,86; H 8,04; Si 16,10

$(C_2H_5)_3SiC \equiv C - C_6H_5$ . Т. кип. 132—133,5°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,5259,  $d_4^{20}$  0,8984, выход 88%.

Найдено %: C 78,10; H 9,57; Si 11,76  
 $C_{14}H_{20}Si$ . Вычислено %: C 77,77; H 9,26; Si 12,92

$(C_2H_5)_3SiC \equiv CH$ . Приготовленный обычным способом из 24,0 г магния и 150,0 г иодистого метила в 250 мл эфира метилмагниййодид загружался в автоклав. При охлаждении автоклава сухим льдом в ацетоне и перемешивании метилмагниййодид насыщался ацетиленом под давлением 3 атм в течение 30—40 мин. Затем подача ацетилену прекращалась и автоклав нагревался на водяной бане при 45°. Давление резко возра-

